Einwirkung von Butyraldehyd

auf

bernsteinsaures Natrium

bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG
ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ALBRECHT SCHMIDT

aus Grevenbrück.

STRASSBURG,
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1887.

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Strassburg unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Fittig ausgeführt.

Ich spreche hiermit meinem hochverehrten Lehrer für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank aus.

MEINEN ELTERN

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547619_0155

Ueber die Einwirkung von Butyraldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Das Studium dieser Reaction und der Umwandlungsprodukte der voraussichtlich sich bildenden Lactonsäure schien in mehr als einer Hinsicht wünschenswerth.

Obgleich durch die Untersuchungen von Schneegans[1], Delisle[2] und Zanner[3] bewiesen war, dass die Condensation von bernsteinsaurem Natrium mit Aldehyden der Fettreihe in derselben Weise wie mit Benzaldehyd unter Bildung von Lactonsäuren gegebener Constitution verläuft, und also ein neuer Beleg für die Allgemeinheit der Reaction nicht erforderlich war, so schien es dennoch nicht unwichtig, die Reaction auf ein weiteres Glied der Reihe der Fettaldehyde auszudehnen. Ein gründlicher Ausbau des ganzen Gebietes der Lactonsäuren überhaupt ist nämlich deshalb so sehr von Werth, weil diese Säuren zum Hauptausgangspunkt für die Gewinnung der um Kohlensäure ärmeren

---

1 Schneegans, Hexylparaconsäure. Ann. d. Ch. 227 p. 85.
» Isobutylparaconsäure.

2 Delisle, Aethylparaconsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1885.

3 Zanner, Isopropylparaconsäure. Inaug.-Diss. Strassb. 1886.

Lactone und ungesättigten Säuren geworden sind, und werthvolle Aufschlüsse über die Constitution dieser Derivate gegeben haben.

Noch höhere Bedeutung gewinnen die Lactonsäuren in neuerer Zeit dadurch, dass sie sich, soweit sich bis jetzt übersehen lässt, durch Einwirkung von Natriumæthylat auf ihre Aether in die isomeren zweibasischen ungesättigten Säuren überführen lassen. Von diesen waren uns bisher nur wenige bekannt, ihre Untersuchung aber, die durch die Darstellung aus den Lactonsäuren ermöglicht ist, wird voraussichtlich viel Neues und Interessantes bringen.

Es hat sich, wie vorauszusehen war, im Laufe der Untersuchung ergeben, dass das Butyraldehyd sich in seinem Verhalten gegen bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid vollkommen den bereits untersuchten Aldehyden anschliesst. Nach Art der Würtz'schen Aldolsynthese findet zunächst eine Condensation zwischen Aldehyd und Bernsteinsäure statt: Das Aldehyd greift in eine CH_2-Gruppe der Bernsteinsäure unter Bildung einer Oxyverbindung. Dann findet Wasserabspaltung statt, die nach der Fittig'schen Regel[1] in der Art erfolgen muss, dass das zur Hydroxylgruppe in der γ-Stellung befindliche Carboxyl zur Bildung des Lactonrings dient:

I. $C_3H_7.CH:O + CH_2.CH_2COOH = C_3H_7CH(OH).CH(COOH)\,CH_2—COOH$

II. $C_3H_7\,CH(OH)\,CH(COOH)\,CH_2\,COOH - H_2O = C_3H_7\,CH(O—CO)\,.\,CH(COOH)\,.\,CH_2$

[1] Ann. d. Ch. 208 p. 116.

Die Constitution der Säure ergiebt sich theils unmittelbar aus ihrer Bildungsweise, theils aus der Zusammensetzung ihrer Salze. Vom Anfangsglied der Lactonsäuren, der Paraconsäure, leitet sie sich durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch die Propylgruppe ab; sie ist deshalb als Propylparaconsäure zu bezeichnen.

Ausser dieser Säure war bei der Reaction kein anderes neues Produkt gebildet worden. Ein durch Zusammentritt zweier Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Bernsteinsäure nach Art des Dikumarins[1] gebildeter Körper wurde auch hier nicht beobachtet.

Nicht die Darstellung einer neuen Lactonsäure allein war es, weshalb die vorliegende Arbeit unternommen wurde. Es sollten gleichzeitig damit zwei Fragen Berücksichtigung finden.

Die erste Frage betraf die Constitution der Terpenylsäure, welche von Hempel[2] durch Oxydation des Terpentinöls mit Chromsäuregemisch dargestellt, von Fittig und Krafft[3] näher untersucht wurde. Die Terpenylsäure besitzt mit der Propylparaconsäure gleiche empirische Zusammensetzung und ist ebenfalls eine Lactonsäure. Es lag deshalb die Vermuthung, dass beide identisch wären, und dass mit der Darstellung der Propylparaconsäure auch die Synthese der Terpenylsäure gelungen wäre, nicht allzu fern. Ich will gleich die Bemerkung vorausschicken, deren Begründung im Einzelnen im Laufe der Arbeit erfolgen wird, dass die Propylparaconsäure in ihren physikalischen Eigenschaften sich scharf von der Terpenylsäure unterscheidet.

---

[1] Dyson, Inaug.-Diss. Strassburg 1886.

[2] Ann. d. Ch. 180 p. 78.

[3] Ann. d. Ch. 208 p. 72.

Auch in den Salzen und Spaltungsprodukten zeigen beide so scharfe Unterschiede, dass eine Identität ausgeschlossen ist.

Den Hauptanstoss zur vorliegenden Untersuchung gab die für die Constitution der Dextrose so überaus wichtige Arbeit Kilianis[1] über die Dextrosecarbonsäure und eine private Mittheilung desselben an Herrn Prof. Fittig.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Lacton der Dextrosecarbonsäure erhielt Kiliani neben einer Heptylsäure ein Heptolacton. Dieses ist nach seiner Auffassung von normaler Structur, es müsste also mit dem von der Propylparaconsäure sich ableitenden γ-Propylbutyrolacton identisch sein. In wieweit sich diese Vermuthung bestätigte, werde ich bei Besprechung des Lactons näher erörtern.

Darstellung der Propylparaconsäure.

Da ich zur Darstellung der Propylparaconsäure grösserer Mengen reinen Butyraldehyds bedurfte, mögen hier einige Worte über die Darstellung dieses immerhin werthvollen Präparates angebracht sein. Das Aldehyd wurde im Allgemeinen nach den Angaben von Lieben und Rossi[2] durch Destillation von ameisensaurem Calcium (3 Thl.) und buttersaurem Calcium (2 Thl.) dargestellt. Um eine möglichst innige Mischung zu erzielen, ist es rathsam, die wässrige Lösung der beiden Salze unter stetigem Umrühren einzudampfen. Das auf dem Wasserbade unter Umrühren annähernd getrocknete Gemenge wird fein pulverisirt

---

[1] Ber. d. D. Ch. G. 19 p. 1128 a.

[1] Ann. der Ch. 158 p. 147.

und durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° möglichst entwässert. — Je 150 gr dieses Gemisches wurden, mit dem $1^1/_2$ fachen Gewichte Eisenfeile versetzt, in einem einseitig geschlossenen, mit Ansatzrohr und Kühler versehenen Eisenrohre von 80 cm Länge, 3,5 cm Lichtweite allmählig von hinten nach vorne erhitzt. Die Zersetzung, welche im Verbrennungsofen vorgenommen wird, ist bei möglichst niedriger und gleichmässiger Temperatur auszuführen. Da sich die Masse beim Erhitzen stark aufbläht, muss dafür gesorgt werden, dass ein weiter Kanal vorhanden ist. Es wird dies am besten durch einen dicken, während des Einfüllens in die Röhre gesteckten Holzstab bewerkstelligt. Um dem gebildeten Aldehyd schnell Abfluss zu verschaffen, ist es zweckmässig, die Röhre nach vorne etwas zu neigen. Der mit Chlorcalcium scharf getrocknete, bis 120° siedende Antheil des Destillates wurde fractionirt. Die Ausbeute an reinem, von 70—80° siedendem Aldehyd war wie bei Lieben und Rossi gering; sie betrug trotz der Abkürzung der Darstellung nicht wesentlich weniger (ca. 15% des angewandten buttersauren Calciums).

Je 10 gr des Aldehyds wurden mit 23 gr fein pulverisirtem, bei 140° getrocknetem bernsteinsaurem Natrium und 15 gr Essigsäureanhydrid (Siedepunkt 135—138°) im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden bei 100° und 24 Stunden bei 120—125° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren ist nur geringer Druck bemerkbar. Der hellbraune feste Röhreninhalt wird mit warmem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült und durch Destillation mit Wasserdämpfen von öligen Produkten und einem Theile der Essigsäure befreit. Um womöglich einen Theil des Aldehyds wiederzugewinnen, wurde die von dem wässrigen

Destillate abgehobene Oelschicht mit kohlensaurem Natrium von Essigsäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Eine Wiedergewinnung des Aldehyds war nicht möglich, da das Thermometer schon nach dem Uebergehen der ersten Tropfen über 80° zeigte. Das Thermometer stieg während der Destillation bis auf 300° (Hauptmenge 180—240°). Auch andere Produkte waren durch fractionirte Destillation nicht zu isoliren. Ebenso fruchtlos war der Versuch, in der Fraction 220—240° durch Erwärmen mit Barythydrat den Nachweis für das Vorhandensein eines Lactons zu liefern. Ausser Essigsäure eine andere Säure im Destillate nachzuweisen, wurde mehrmals versucht. Es wurden zwar kleine Mengen eines öligen, in Wasser schwer löslichen sauren Körpers erhalten, doch konnte ein einheitliches Produkt nicht isolirt werden.

Der Destillationsrückstand enthält die Lactonsäure, theils an Alkali gebunden, theils in freiem Zustande. Um dieselbe zu gewinnen und zu reinigen, wird der auf ein kleines Volumen gebrachte Destillationsrückstand zunächst unter gelindem Erwärmen und häufigem Umschütteln mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether lässt sich dann der wässrigen Lösung der grösste Theil einer braunen halbflüssigen Masse entziehen. Der Nachweis eines dikumarinartigen Körpers in dieser braunen Masse wurde vergeblich versucht. Beim Auskochen mit Barythydrat ging nur wenig in Lösung, und dies erwies sich nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Aether als Lactonsäure, welche offenbar von der Masse eingeschlossen und deshalb nicht in das Natriumsalz verwandelt war.

Aus der vom Harz befreiten wässrigen Lösung

des Natriumsalzes der Säure wird letztere durch überschüssige conc. Salzsäure frei gemacht und durch etwa zehnmaliges Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird die syrupförmige mit Krystallen von Bernsteinsäure durchsetzte Masse auf dem Wasserbade unter öfterem Hinzufügen von wenig Wasser und häufigem Umrühren von Essigsäure befreit. Um die Lactonsäure von der Bernsteinsäure zu trennen, wird der trockne feste Rückstand mit kaltem Chloroform behandelt. Die leicht in Lösung gegangene Lactonsäure erstarrt nach dem Entfernen des Chloroforms in strahligen, dem Wavellit ähnlichen Polygonen.

Nach nochmaligem Behandeln des Rückstandes mit kaltem Chloroform beträgt die Menge roher Säure ca. 45—50 % des angewandten Aldehyds. Zur weiteren Reinigung dieses noch ziemlich gefärbten Rohproduktes wird dasselbe in viel kaltem Wasser gelöst; die harzigen Bestandtheile bleiben dann theils an den Gefässwänden haften, theils lassen sie sich bei der Filtration durch Watte entfernen. Nach dem Eindampfen wird die möglichst von Feuchtigkeit befreite Säure am besten zunächst aus heissem Benzol krystallisirt. Die mit kaltem Benzol nachgewaschenen gelblichen Krystallisationen werden alle vereinigt und nach vollständiger Entfernung des Benzols nun erst aus Wasser umkrystallisirt, da einerseits selbst durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol die Säure wohl rein weiss, aber nicht constant schmelzend erhalten wird, andrerseits aber die noch ganz unreine Säure nur schwierig aus Wasser krystallisirt.

Die Ausbeute an reiner Säure beträgt ca. 35 % des angewandten Aldehyds, was ca. 15 % der Theorie entspricht.

Aus Wasser krystallisirt schmilzt dieselbe constant bei 73,5°. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Aus heisser wässriger Lösung scheidet sich die Säure, besonders wenn sie noch nicht rein ist, beim Erkalten leicht ölig ab. Um sie krystallisirt zu erhalten, wird sie in so viel heissem Wasser gelöst, dass die Lösung auch nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur noch klar bleibt. Auf Zusatz eines festen Partikelchens der Säure, und nur dann, krystallisirt sie beim Abkühlen in schneeweissen baumförmigen Gebilden. Beim langsamen Verdunsten der verdünnten wässrigen Lösung wird sie in kleinen concentrisch angeordneten Blättchen erhalten. Die lufttrockne, sich fettig anfühlende Säure erwies sich beim Erhitzen auf 100° als vollkommen wasserfrei; sie unterscheidet sich also hierdurch sowohl als auch durch ihren Schmelzpunkt, wesentlich von der isomeren Terpenylsäure.

Aus heissem wasserfreiem Benzol, worin sie sich leicht löst, scheidet sie sich beim Erkalten ziemlich vollständig ab und bildet ein wenig schönes Magma von Krystallblättchen. In Chloroform ist sie sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Schwefelkohlenstoff; aus einer Mischung beider krystallisirt sie in glänzenden Flittern, die abgesaugt eine Masse von atlasartigem Glanze bilden. Aus heissem Ligroin, worin sie übrigens äusserst schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht flüchtig.

Die Analyse der aus Wasser krystallisirten Säure ergab wie erwartet die empirische Zusammensetzung $C_8 H_{12} O_4$:

0,2048 gr bei 100° getr. Subst. gaben 0,41873 gr CO_2 und 0,1257 gr $H_2 O$.

Für $C_8 H_{12} O_4$

	berechnet	gefunden
C	55,81 %	55,76 %
H	6,98 %	6,82 %

Die Bildung der Säure geht also, wie schon bemerkt, durch Zusammentritt von 1 Mol. Butyraldehyd mit 1 Mol. Bernsteinsäure und Austritt von Wasser aus der nicht beständigen Oxysäure vor sich.

Dass nun in der That letztere Wasserabspaltung auch hier unter Bildung des Lactonringes erfolgt und nicht so, dass eine isomere zweibasische ungesättigte Säure entsteht, hat das Studium der Salze gezeigt. Nach Analogie mit den anderen Lactonsäuren liefert die Säure zwei Reihen von Salzen: lactonsaure von der Zusammensetzung $C_8 H_{11} O_4 \overset{I}{M}$ resp. $(C_8 H_{11} O_4)_2 \overset{II}{M}$ und oxysaure von der Zusammensetzung $(C_8 H_{12} O_5)_2 \overset{I}{M}$ resp. $C_8 H_{12} O_5 \overset{II}{M}$. Erstere sind gemäss der Beziehung zur Paraconsäure als «propylparaconsaure», letztere gemäss der Beziehung zur Itamalsäure als «propylitamalsaure» Salze zu benennen. Eine zweibasische ungesättigte Säure müsste saure Salze von der Formel $(C_8 H_{11} O_4) \overset{I}{M}$ resp. $(C_8 H_{11} O_4)_2 \overset{II}{M}$ und neutrale von der Formel $(C_8 H_{10} O_4)_2 \overset{I}{M}$ resp. $(C_8 H_{10} O_4) \overset{II}{M}$ bilden.

Die Versuche, die Lactonsäure durch Erhitzen auf und über ihren Schmelzpunkt in eine ungesättigte Säure umzulagern, hatten keinen Erfolg. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 70° sowohl wie auf 100° blieb das Gewicht der Probe und der Sehmelzpunkt vollkommen constant. Bei 120° fand sehr langsame Zersetzung statt, jedoch schmolz die Säure nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wieder constant bei 73,5°, und es liess sich auch mit Chloroform keine darin unlösliche Säure nachweisen (vergl. p. 41).

Bei 150° trat raschere Zersetzung ein.

Lactonsaure Salze.

Propylparaconsaures Calcium.

5 gr reiner Säure wurden in Wasser gelöst und in der Kälte mit Calciumcarbonat neutralisirt. Nach längerem Schütteln ist die Salzbildung beendigt. Aus der vom überchüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirten und stark eingedampften Lösung scheidet sich beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure das Salz am Boden des Gefässes in harten durchsichtigen Warzen ab, die von den Efflorescenzen an den Gefässwänden leicht getrennt werden können. Das so abgeschiedene Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 100° verliert.

0,2980 gr der lufttr. Subst. verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0252 gr H_2O u. lieferten 0,0979 gr $CaSO_4$.

Für $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$

	berechnet	gefunden
Ca	9,57 %	9,96 %
$2H_2O$	8,60 %	8,46 %

Für wasserfreies Salz (0,2728) gr $(C_8H_{11}O_4)_2Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	10,47 %	10,56 %.

Propylparaconsaures Baryum.

Das Baryumsalz, welches wie das Calciumsalz dargestellt wurde, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Weder aus verdünnter noch aus concentrirter Lösung schied es sich ab. Nach dem Eintrocknen der Lösung blieb ein farbloser Syrup zurück, welcher erst nach längerem Verweilen im Exsiccator fest

wurde. Die feste Masse liess keinerlei krystallinische Structur erkennen. Wird die heisse wässrige Lösung des Salzes mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, so scheidet sich beim Erkalten und weiteren Verdunsten ein rein weisses Pulver ab. Krystallisirt konnte das Salz auch aus dieser Mischung nicht erhalten werden. Das lufttrockne Salz verlor beim Erhitzen auf 100° nur wenig Wasser.

0,3252 gr der bei 100° getrockneten Subst. lieferten 0,1583 gr $BaSO_4$.

Für $(C_8 H_{11} O_4)_2 Ba$

	berechnet	gefunden
Ba	28,62 %	28,63 %.

Propylparaconsaures Silber.

Die concentrirte wässrige Lösung von 2 gr reiner Säure wurde mit Ammoniak in der Kälte genau neutralisirt und mit einer concentrirten Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung schiesst beim Erkalten das Salz in schönen büschelförmig gruppirten Nädelchen an. Durch langsames Verdunsten der verdünnten Lösung ist es leicht, das Salz in dicken langen Nadeln zu erhalten. Das propylparaconsaure Silber zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit und durch seine Beständigkeit aus.

0,2379 gr bei 100° getr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,09210 gr Ag und lieferten 0,2992 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O.

Für (C_8 H_{11} O_4) Ag

	berechnet	gefunden
C	34,41 %	34,30 %
H	3,94 %	3,81 %
Ag	38,70 %	38,71 %.

Propylitamalsaure Salze.

Propylitamalsaures Calcium.

4 gr Propylparaconsäure wurden in ca. $^1/_2$ Liter Wasser gelöst und mit überschüssiger frisch bereiteter Kalkmilch 1 Stunde lang gekocht. Nachdem dann die filtrirte Lösung vom überschüssigen Kalk durch Einleiten von Kohlensäure und durch Filtration befreit war, wurde dieselbe eingedampft. Dabei scheidet sich das Salz in krystallinischen Schuppen ab, die sich in der Kälte wieder auflösen. Das Eindampfen wird so lange fortgesetzt, bis nach dem Erkalten und nach längerem Stehen die Krystallschuppen sich nicht mehr auflösen. Das Salz gut krystallisirt zu erhalten, ist nicht ganz leicht. Zu der kaltgesättigten filtrirten Lösung fügt man noch ca. $^1/_4$ Volumen Wasser. Nach längerem Verweilen im Exsiccator krystallisirt dann das Salz in sehr charakteristischen verfilzten Nädelchen, welche sich an den Gefässwänden herunterziehen. Dabei sieht das Salz keineswegs einheitlich aus; die Nädelchen sind hie und da von matten Punkten durchsetzt. Es ist wahrscheinlich, dass sich gleichzeitig ein wasserärmeres Salz ausscheidet, wofür der immer etwas zu niedrig gefundene Wassergehalt zu sprechen scheint. — Das aus dieser verdünnten Lösung erhaltene Salz krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser.

I. 0,1747 gr lufttr. Salz verloren b. Erh. auf 120° 0,0472 gr
II. 0,3940 gr » » » » » » » 0,1075 gr } 2.HO

Für $C_8 H_{12} O_5 Ca + 5 H_2 O$

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$5 H_2 O$	28,24 %	27,02 %	27,29 %.

I. 0,1275 gr wasserfreies Salz lieferten 0,0748 gr $CaSO_4$.
II. 0,2865 gr » » » 0,1689 gr. »

Für $C_8 H_{12} O_5 Ca$

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Ca	17,54 %	17,26 %	17,34 %.

Lässt man die kaltgesättigte Lösung ohne Zusatz von Wasser im Exsiccator abdunsten, so erhält man das Salz nur in hautigen spröden Massen, die keinen bestimmten Krystallwassergehalt besitzen. Die concentrirte Lösung des Salzes trübt sich beim Erwärmen im geschlossenen Gefässe und scheidet einen körnig krystallinischen Niederschlag aus, der sich nach längerem Stehen wieder auflöst. Das Kalksalz ist also in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Propylitamalsaures Baryum.

Die Darstellung des propylitamalsauren Baryums wurde in analoger Weise wie die des Calciumsalzes vorgenommen. Auch hier schied sich beim Eindampfen das Salz in krystallinischen Schuppen ab. Da dasselbe aus kalter Lösung nicht krystallisirt werden konnte, wurde die in der Kälte gesättigte Lösung im geschlossenen Röhrchen auf 100° kurze Zeit erhitzt. Es schied sich hierbei ein körnig krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus. Derselbe

wurde schnell abgesaugt, mit wenig heissem Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft zur Analyse verwandt. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Es zeigt beim Erhitzen ein höchst charakteristisches Verhalten: Bei 120° giebt es nämlich ein Mol. Wasser ab; das andere Molekül ist jedoch so fest gebunden, dass es erst bei einer Temperatur entweicht, bei der sich auch das Salz zersetzt. Von 120° aus in Intervallen von 10 zu 10° fortschreitend, konnte erst bei 180° eine langsame aber stetige Gewichtsabnahme bemerkt werden. Constantes Gewicht konnte bei keiner der ausgeführten Analysen erhalten werden, da die Gewichtsabnahme je nach der Zeit des Erhitzens fortdauerte. Dabei färbt sich das Salz gelb.

I. 0,2052
II. 0,3039 } gr lufttr. Substanz gaben beim Erhitzen auf 120°:
III. 0,2461

0,0089
0,0133 } gr Wasser u. lieferten 0,1335
0,0114 0,1960 } gr $BaSO_4$.
0,1602

IV. 0,3040 gr b. 120° getr. Subst. lieferten 0,2065 gr $BaSO_4$.

Für $C_8H_{12}O_5Ba + 2H_2O$

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	37,95 %	38,25 %	37,92 %	38,27 %
1 Mol. H_2O bei 120°:	4,99 %	4,35 %	4,37 %	4,63 %

Für bei 120° getr. Subst. **$C_8H_{12}O_5 + 1H_2O$:**

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ba	39,94 %	39,99 %	39,66 %	40,08 %	39,94 %

Der in der Hitze abgeschiedene Niederschlag löst sich in der Kälte nach einiger Zeit wieder auf. Die

Löslichkeitsdifferenz für heisses und kaltes Wasser ist beim Baryumsalz weit grösser als beim Calciumsalz. Das durch langsames Verdunsten der Lösung erhaltene Salz verhält sich, bei 120° getrocknet, bezüglich des 2ten Moleküls Krystallwasser wie das in der Hitze abgeschiedene. Doch wurde der Krystallwassergehalt des lufttrockenen Salzes beim Erhitzen auf 120° zu niedrig gefunden.

Das propylitamalsaure Baryum ist dasjenige Salz, welches für die Propylparaconsäure das am meisten charakteristische ist.

Propylitamalsaures Silber.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung des reinen durch Krystallisation erhaltenen Kalksalzes der Oxysäure wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, worauf das Silbersalz als käsiger, weisser Niederschlag ausfiel, der in heissem und kaltem Wasser fast unlöslich ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt und tüchtig mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Salz ist gegen Licht ziemlich empfindlich. Es wurde, erst im Exsiccator, dann bei 60° getrocknet, zur Analyse verwandt:

0,2687 gr Substanz gaben 0,2327 gr CO_2, 0,0708 gr H_2O und hinterliessen 0,1437 gr Ag.

Für $C_8 H_{12} O_5 Ag_2$

	berechnet	gefunden
C	23,76 %	23,62 %
H	2,97 %	2,93 %
Ag	53,46 %	53,48 %.

Oxysäure.

Obgleich ohne Aussicht auf die Beständigkeit der Oxysäure wurde doch die Darstellung derselben ver-

sucht. Eine abgewogene Menge Propylparaconsäure wurde in der oben beschriebenen Weise in das oxysaure Calcium übergeführt. Die gut gekühlte wässrige Lösung des Salzes wurde mit ca. $^3/_4$ der berechneten Menge einer genau titrirten 1 prozentigen Salzsäure tropfenweise versetzt, und die in Freiheit gesetzte Säure sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers im Eisschrank hinterblieb eine klare ölige Flüssigkeit, welche bei Berührung mit einem Platindrahte sofort erstarrte. Die Structur der erstarrten Masse war ganz die der Lactonsäure, und ergab auch eine Schmelzpunktsbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz, dass aus dem oxysauren Salze die Propylparaconsäure gebildet war. Dass auch in wässriger Lösung die Propylitamalsäure nicht beständig ist, wurde dadurch bestätigt, dass eine kalte wässrige Lösung des obigen Aetherauszuges nach dem Sättigen mit kohlensaurem Calcium und Abfiltriren vom überschüssigen Calciumcarbonat nur propylparaconsaures Calcium lieferte:

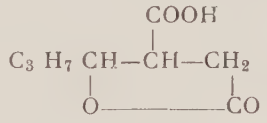
0,2430 gr bei 100° getr. Substanz lieferten 0,0892 gr $CaSO_4$.

Für $(C_8 H_{11} O_4)_2 Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	10,47 %	10,79 %.

Destillationsprodukte der Propylparaconsäure.

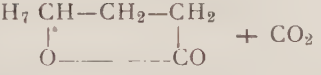
Bei der Destillation der Propylparaconsäure werden drei verschiedene Produkte gebildet: Als Hauptprodukt eine einbasische ungesättigte Säure, Heptylensäure (I), als Nebenprodukte ein Heptolacton (II) und eine zweibasische ungesättigte Säure (III):



Propylparaconsäure.

I. $C_6 H_{11} COOH + CO_2$

Heptylensäure.

II. 

Heptolacton.

III. $C_5 H_{10} (COOH)_2$

Propylitakonsäure.

15 gr reiner bei 100° getrockneter Propylparaconsäure wurden in einem entsprechenden Destillirkölbchen erhitzt. Die anfangs ganz klare Flüssigkeit färbte sich allmählig röthlich. Ein in dieselbe getauchtes Thermometer zeigte, dass bei ca. 200° sichtbare, wenn auch sehr geringe Kohlensäureentwicklung stattfand. Bei 250—260° wurde die Gasentwicklung eine ganz regel-

mässige, ohne dass bereits nennenswerthe Mengen übergingen. Bei der Destillation der ersten 15 gr, welche direkt überdestillirt wurden, ohne die Kohlensäureentwicklung abzuwarten und eine constante Temperatur einzuhalten, ergab sich, dass ca. 35% unzersetzter Lactonsäure mit übergegangen waren. Es wurde deshalb in der Folge die Destillation möglichst langsam geleitet, so dass nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung das dem Ansatzrohr gegenüber befindliche Thermometer nicht über 240° zeigte. Der grösste Theil geht dann zwischen 230° und 240° über. Zur Destillation von 15 gr ist ca. eine Stunde erforderlich. Diese Art zu destilliren, bietet nicht nur deshalb Vortheil, weil nur ca. 9% an Lactonsäure unzersetzt zurückerhalten werden, sondern auch weil die Ausbeute am Destillationsprodukt III, der zweibasischen ungesättigten Säure, eine relativ grössere ist. Bei einer sehr schnell ausgeführten Destillation wurde gar nichts von dieser Säure erhalten. Die Ausbeute an neutralen Produkten ist in beiden Fällen, ob langsam oder schnell destillirt wird, ungefähr gleich gering.

Das Destillat, eine homogene, gelbliche, ölige Flüssigkeit, die bei — 18° nicht fest wurde, wurde in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, bis nach tüchtigem Umschütteln die Lösung noch stark alkalisch reagirte. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt, um die neutralen Körper der Lösung zu entziehen.

A. Die neutralen Körper, Nachweis des Lactons.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche den angenehmen Geruch des unten beschriebenen Heptolactons besass. Die Menge dieses Auszuges betrug nach Ent-

fernung des Aethers und des Wassers durchschnittlich nur ca. 5% der zur Destillation verwandten Lactonsäure. Um das Lacton nachzuweisen, wird das ölige Produkt mit Barythydrat gekocht, wodurch das Lacton in das Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure übergeführt wird. Da jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, das Lacton die Eigenschaft hat, die einbasische ungesättigte Säure mit grosser Energie zurückzuhalten, so muss der obige Auszug mehrmals in der unten angegebenen Weise mit kohlensaurem Kalium behandelt werden. Erst dann wird ein analysenreines Baryumsalz erhalten. Da das Baryumsalz der ungesättigten Säure von dem der Oxysäure nicht zu trennen ist, wurde anfangs der Baryumgehalt immer zu hoch gefunden. Das vollkommen neutral reagirende Oel wurde nun eine halbe Stunde mit Barythydrat am Rückflusskühler gekocht. Eine darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen, welche einmal ausgeführt wurde, ergab, dass mit den ersten Dämpfen nur Spuren eines Oeles übergingen, und alles als Baryumsalz im Destillationsrückstand geblieben war.

Ein Aldehyd oder Kohlenwasserstoff war also in nachweisbarer Menge bei der Destillation nicht gebildet worden.

Die Lösung des Baryumsalzes wurde zunächst durch Filtration von einem pulverförmigen Körper getrennt. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Abfiltriren vom kohlensauren Baryt, wurde die Lösung zur Trockne gedampft. Es bleibt eine häutige, gelbliche Masse zurück, welche sich ausser einem pulverförmigen Körper[1] zum grossen Theil leicht

[1] Der pulverförmige Körper, dessen Auftreten bei der gleichen Behandlung der übrigen hierher gehörigen Homologen der Paraconsäure auch stets beobachtet war, erwies sich als das Baryumsalz einer Säure, welche durch Kochen eines neutralen Körpers

in warmem Alkohol löst. Nach dem Abdunsten des Alkohols, Behandeln des Rückstandes mit alkohol- und wasserfreiem Aether, wodurch ein gelbliches Harz entfernt wird, nochmaligem Auflösen in warmem Alkohol und Abdunstenlassen im Exsiccator, wird das Salz als eine spröde durchsichtige Kruste erhalten. Dasselbe zeigte, wie erwartet, die Zusammensetzung des oxyheptylsauren Baryums und glich auch in seinen Eigenschaften vollkommen dem unten beschriebenen, aus Heptolacton erhaltenen Baryumsalze. Bei der Destillation war also, wenn auch in geringer Menge, ein Lacton gebildet worden.

I. 0,2497 gr bei 60° getr. Subst. lieferten 0,1386 }
II. 0,1363 gr » » » » » 0,0739 } gr Ba SO_4.

Für $(C_7 H_{13} O_3)_2$ Ba

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Ba	32,08 %	32,63 %	31,88 %.

B. Die sauren Destillationsprodukte.

Die alkalische Lösung der sauren Produkte wurde, nachdem der gelöste Aether entfernt war, mit Schwefelsäure angesäuert, und dann der flüchtige Bestandtheil

---

mit Barythydrat entstanden war. Die aus der salzsauren Lösung mit Aether ausgeschüttelte Säure ist schwerer als Wasser, löst sich schwer darin auf, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und ertheilt diesen einen erstickenden penetranten Geruch. Da das von 3 Destillationen zu je 15 gr gesammelte Baryumsalz nur 1 1/2 bis 2 gr betrug, konnte keine annähernd genaue Siedepunktsbestimmung gemacht werden (190—210°). Das Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Ammoniaksalzes der Säure als weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser nur äusserst schwer löst. Dieses Salz enthält, bei 120° getrocknet, 39,92 % Ba.

von den nicht flüchtigen durch längeres Destilliren mit Wasserdämpfen getrennt. Das milchig getrübte Destillat (I) enthält die durch Kohlensäureabspaltung aus der Lactonsäure entstandene einbasische ungesättigte Säure, der Destillationsrückstand (II) besteht zum kleinsten Theil aus zweibasischer ungesättigter Säure, zum grössten Theil aus unveränderter Lactonsäure.

I. Die ungesättigte einbasische Säure.

Zur Isolirung und weiteren Reinigung der Säure wurde das wässerige Destillat genau mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und zur Trockne gedampft. Das zähe hygroskopische Natriumsalz wird in einer engen Röhre unter guter Abkühlung mit einer Mischung gleicher Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser zersetzt. Auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich dann nach einigem Stehen die Säure als klare Oelschicht an der Oberfläche ab und kann direkt abgehoben werden. In der Salzlösung bleibt nur wenig Säure zurück. Das abgehobene Oel wurde mit einigen Körnchen kohlensauren Kaliums tüchtig durchgeschüttelt, um jede Spur von Schwefelsäure zu entfernen, und zunächst durch Destillation von der Hauptmenge des in beträchtlicher Quantität gelösten Wassers befreit. Die Menge dieser fast wasserfreien Säure beträgt ca. 60% der angewandten Lactonsäure. Um sie vollständig zu entwässern, wurde sie mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. Der Siedepunkt wurde constant bei 224—226° uncorr. (corr. 2° höher) gefunden. Eine Probe der Säure, die mit wenig Wasser und kohlensaurem Kalium in der Kälte versetzt wurde, erwies sich vollkommen lactonfrei. Auch nach mehrmaliger Destillation konnte kein Lacton nachgewiesen werden; eine theilweise Umlage-

rung der ungesättigten Säure in das isomere Lacton, wie es bei der Brenzterebinsäure[1] beobachtet wurde, findet hier also nicht statt.

Die Säure besitzt den eigenthümlichen Geruch der ungesättigten Säuren. Sie erstarrt bei — 18° nicht. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Mit wenig Wasser versetzt, löst sie dasselbe erst vollkommen klar auf; erst nach weiterem Zusatze scheidet sich die Säure an der Oberfläche ab. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Die Analyse der Säure ergab die empirische Zusammensetzung $C_7 H_{12} O_2$:

0,2505 Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6026 gr CO_2 und 0,2144 gr $H_2 O$.

Für $C_7 H_{12} O_2$

	berechnet	gefunden
C	65,62 %	65,61 %
H	9,38 %	9,51 %.

Aus der Zusammensetzung der Säure und der weiter unten beschriebenen Salze folgt, dass bei der Destillation der Propylparaconsäure unter Kohlensäureabspaltung eine ungesättigte Säure entsteht. Dieselbe lässt sich analog den übrigen ungesättigten Säuren, welche durch Destillation der Lactonsäuren erhalten wurden, leicht in das isomere Lacton überführen. — Während die Constitution der isomeren Lactone unmittelbar aus der Beziehung zu den Lactonsäuren folgt, ist die der ungesättigten Säuren nicht so ohne weiteres gegeben. Sicher ist, dass bei der Destillation der Lactonring gesprengt wird. Sicher ist ferner, dass aus der Carboxylgruppe der Lactonsäure die Kohlen-

[1] Ann. d. Ch. 208 p. 42.

säure abgespalten wird, und dass das γ-Kohlenstoffatom in der einbasischen Säure ein ungesättigtes sein muss; es wäre sonst die Ueberführung der letzteren in das isomere Lacton nicht möglich. Es blieben somit, wenn man von der einen Trimethylenformel, welche in Betracht kommen könnte, absieht, nur noch zwei Möglichkeiten für die Constitution dieser Säuren: Die doppelte Bindung befindet sich entweder zwischen dem β und γ- oder zwischen dem γ und δ-Kohlenstoffatom. Aus der Propylparaconsäure würde also im ersten Falle eine Säure von der Formel I, im letzteren Falle eine solche von der Formel II gebildet werden:

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle COOH}{CH}}\!-\!\underset{\displaystyle CO}{CH}\!-\!CH_2 \;=$$

I. $CH_3\,CH_2\,CH_2\,.\,CH = CH\,.\,CH_2\,.\,COOH$

II. $CH_3\,CH_2\,.\,CH = CH\,.\,CH_2\,CH_2\,COOH$ $\Big\}$ $+\,CO_2$.

Wie sich die einzelnen Lactonsäuren in dieser Beziehung bei der Destillation verhalten, ist mit Sicherheit bis jetzt nur bei der Phenylparaconsäure[1] festgestellt. Da das δ-Kohlenstoffatom dem Benzolring angehört, kann aus ihr nur eine β-γ ungesättigte Säure entstehen. Als Repräsentant für die zweite Art der Zersetzung kann vielleicht die Aethylparaconsäure[2] angesehen werden: Die ungesättigte Säure, welche aus derselben entsteht, ist identisch mit der Hydrosorbinsäure und liefert wie diese beim Schmelzen mit Kalihydrat Buttersäure und Essigsäure. Der Ort der doppelten Bindung wäre also zwischen dem γ und

[1] Ann. d. Ch. 216 p. 97.

[2] Delisle, Inaug.-Diss. Strassburg 1885.

δ-Kohlenstoffatom anzunehmen. Ob und wieweit jedoch die Spaltung der ungesättigten Säuren mit Kalihydrat Anhaltspunkte für die Constitution derselben giebt, muss in Anbetracht der leichten Verschiebbarkeit der Atome in diesen ungesättigten Verbindungen noch durch weitere Versuche festgestellt werden.

Im vorliegenden Falle war die Entscheidung der Constitution auf diesem Wege überhaupt unmöglich, selbst wenn die Reaction in normaler Weise verlaufen wäre, da beide Constitutionsfälle zu den selben Spaltungsprodukten geführt hätten, nämlich zu Buttersäure und Propionsäure :

I. $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH = CH\,CH_2\,COOH + 2KOH =$

$CH_3 . CH_2 . CH_2\,COOK$ + $CH_3\,CH_2\,COOK + H_2$

buttersaures Kalium. propionsaures Kalium.

II. $CH_3\,CH_2\,CH = CH . CH_2 . CH_2\,COOH + 2KOH =$

$CH_3\,CH_2\,COOK$ + $CH_3\,CH_2\,CH_2\,COOK + H_2$

propionsaures Kalium. buttersaures Kalium.

Bis zur Entscheidung der Constitution mag die Säure als Heptylensäure bezeichnet werden. — Sie unterscheidet sich durch ihren Siedepunkt und die Eigenschaften ihrer Salze von der isomeren Teracrylsäure,[1] welche bei der Destillation der Terpenylsäure entsteht. — Auch von der Isoheptylensäure[2] ist sie in Folge der Isomerie der Seitenkette $C_3\,H_7$ wohl unterschieden.

Heptylensaures Baryum.

1 gr reiner Säure wurde in Wasser gelöst und unter gelindem Erwärmen mit kohlensaurem Baryt

[1] Ann. d. Ch. 208 p. 72.

[2] Zanner, Inaug.-Diss. Strassburg 1886.

neutralisirt. Aus der filtrirten und auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in schönen glänzenden Blättchen. Das krystallisirte Salz ist wasserfrei.

0,1979 gr der bei 100° getr. Subst. lieferten 0,1181 gr Ba SO_4.

Für $(C_7 H_{11} O_2)_2 Ba$

	berechnet	gefunden
Ba	35,04 %	35,09 %.

Heptylensaures Calcium.

Das durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat erhaltene Salz ist in heissem Wasser nur sehr wenig leichter löslich als in kaltem. Beim Erkalten der heissgesättigten Lösung krystallisirte nur sehr wenig in glänzenden Blättchen heraus, so dass die Menge zur Analyse nicht ausreichend war. Beim langsamen Verdunsten schied sich das Kalksalz in ästigen Formen am Boden des Gefässes aus. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,2386 gr der lufttr. Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0133 gr $H_2 O$ und lieferten 0,1040 gr Ba SO_4.

Für $(C_7 H_{11} O_2)_2 Ca + H_2 O$

	berechnet	gefunden
$H_2 O$	5,59 %	5,57 %
Ca	12,82 %	12,82 %.

Für wasserfreies Salz (0,2253 gr) $(C_7 H_{11} O_2)_2 Ca$

	berechnet	gefunden
Ca	13,61 %	13,58 %.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes besitzt wie die des Baryumsalzes den Geruch der Heptylensäure,

welcher besonders beim Erwärmen deutlich wird. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich; es scheidet sich daraus in ähnlichen Formen wie aus Wasser ab.

Heptylensaures Silber.

Das Silbersalz wurde als käsiger Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mässig concentrirten Lösung des krystallisirten Baryumsalzes erhalten. Nach dem Abfiltriren und gehörigen Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das Salz, erst im Exsiccator, dann bei 80° getrocknet, zur Analyse verwandt:

0,2475 gr bei 60° getr. Substanz lieferten 0,3214 gr CO_2 und 0,1048 gr H_2O und hinterliessen 0,1141 gr Ag.

Für $C_7 H_{11} O_2 Ag$

	berechnet	gefunden
C	35,71 %	35,42 %
H	4,68 %	4,70 %
Ag	45,95 %	46,10 %.

Das Salz ist ziemlich lichtempfindlich. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht dagegen in siedendem, jedoch unter bedeutender Schwarzfärbung. Schon wenige Grade unter 100 scheidet es sich in weissen hautigen Massen ab, die aus kleinen Nädelchen bestehen; eine Filtration der heissen Lösung ist unmöglich, da schon wenige Grade unter 100 fast alles auskrystallisirt.

Bromwasserstoffadditionsprodukt der Heptylensäure.

Die Reindarstellung des Bromwasserstoffadditionsproduktes wurde verschiedene Male versucht; jedoch wurde der Bromgehalt immer zu niedrig gefunden.

Der Grund hiervon ist vielleicht darin zu suchen, dass das gebildete Additionsprodukt einen Theil der noch unveränderten Säure auflöst und diesen so der weiteren Einwirkung des Bromwasserstoffs entzieht; vielleicht aber auch darin, dass sich das Additionsprodukt nach Entfernung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure unter der Einwirkung des gelösten Wassers zum Theil in Lacton und HBr spaltet.

Das beste Resultat (I) ergab eine auf folgende Weise vorgenommene Darstellung: 2—3 gr Säure wurden in einem Stöpselcylinder unter guter Eiskühlung mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und einige Minuten damit stehen gelassen. Nach gehörigem Durchschütteln löste sich die Säure vollkommen klar auf. Erst nach Verlauf einiger Stunden begann die Flüssigkeit, welche auch weiterhin gekühlt wurde, zu opalisiren und schied allmählig das Bromwasserstoffadditionsprodukt als fast wasserhelles Oel ab. War dagegen die Bromwasserstoffsäure ohne besondere Abkühlung zugesetzt worden, und wurde auch nachher nicht mehr gekühlt, so erfolgte anfangs auch klare Lösung, nach etwa 10 Minuten aber schied sich schon das Produkt als ein dunkelrothgefärbtes Oel ab.

Das klare Oel wird nun noch einige Tage unter fortwährendem Kühlhalten und häufigem Durchschütteln mit der Bromwasserstoffsäure in Berührung gelassen und dann abgehoben. Auf einem Uhrglas ausgebreitet, wird es im kühlstehenden Exsiccator über feuchtem Kalihydrat von Bromwasserstoffsäure, über Schwefelsäure von Wasser befreit. Als nach etwa 4 Tagen nur noch eine Abnahme von einigen Zehntel Milligrammen zu bemerken war, wurde eine Brombestimmung ausgeführt:

I. 0,3195 gr Substanz lieferten 0,2754 gr Ag Br

Für $C_7 H_{13} Br O_2$

	berechnet	gefunden
Br	38,27 %	36,68 %.

Resultat der anderen Darstellungen :

II. 0,3536 gr S. lieferten 0,2490 gr Ag Br entspr. 29,98 % Br
III. 0,3619 gr » » 0,2604 gr » » » 30,62 % »
IV. 0,3768 gr » » 0,3125 gr » » » 35,30 % »

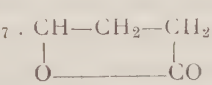
Die nach obiger Methode dargestellte Bromhydroheptylensäure liess einen nur schwachen Geruch nach Lacton wahrnehmen. Sie wurde bei —17° nicht fest. Das Bromwasserstoffadditionsprodukt stellt ein dickflüssiges, in Wasser untersinkendes Oel dar. Mit Wasser längere Zeit in Berührung, zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Lacton und Bromwasserstoff. Die Lactonbildung erfolgt durch ca. $^1/_2$ stündiges Kochen mit dem mehrfachen Volumen Wasser am Rückflusskühler glatt und vollständig. Das gebildete Lacton kann dann direkt mit Aether ausgeschüttelt, mit Sodalösung von der Hauptmenge der unveränderten ungesättigten Säure befreit und nach der weiter unten angegebenen Methode gereinigt werden. Ungesättigte Säure wurde nur in geringer Menge wiedergewonnen; ihre Identität mit der ursprünglichen Heptylensäure wurde durch das Baryumsalz wahrscheinlich gemacht, welches mit dem der Heptylensäure übereinstimmende Eigenschaften zeigte.

Die Ausbeute an rohem, mit Sodalösung einmal behandeltem Lacton betrug ca. 60—70 % der angewandten ungesättigten Säure.

Verhalten der Heptylensäure gegen Schwefelsäure.

Die Säure wurde nach der gewöhnlichen Methode mit dem fünffachen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 vol. conc. H_2SO_4 auf 1 vol. H_2O) unter häufigem Umschütteln am Rückflusskühler bis nahe an den Siedepunkt erhitzt. Das oben aufschwimmende Oel färbte sich alsbald tief roth; die Menge desselben wurde auch nach $1\,^1/_2$ stündigem Erhitzen nicht geringer. Da das schwer lösliche Lacton einen grossen Theil der Säure auch hier wohl wieder auflöst und so der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure entzieht, beträgt die Ausbeute an Lacton kaum 40 % der theoretischen Menge. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsprodukt mit Sodalösung versetzt, und das Lacton daraus mit Aether ausgezogen. Aus der angesäuerten, schön grün fluorescirenden Lösung des Natriumsalzes der unveränderten Heptylensäure konnte ein grosser Theil derselben durch Destillation mit Wasserdämpfen wiedergewonnen werden.

Heptolacton (γ-Propylbutyrolacton).



Das aus alkalischer Lösung ausgeschüttelte Lacton, vom Bromwasserstoffadditionsprodukt oder von der mit Schwefelsäure behandelten Heptylensäure herstammend, wurde in gleicher Weise der weiteren Reinigung unterworfen. Es zeigte sich nämlich, dass, obgleich das Gemisch von Lacton mit unveränderter Säure sorgfältig mit wässriger Sodalösung geschüttelt war, der Aether-

auszug immer noch sauer reagirte, wenn eine Probe mit befeuchtetem Lakmuspapier in Berührung gebracht wurde. Da das Lacton so sehr schwer löslich ist und sich der ebenfalls ziemlich schwer löslichen Säure als ausgezeichnetes Lösungsmittel darbietet, ist es mit einigen Schwierigkeiten verbunden, ein vollkommen neutrales Produkt zu erhalten. — Eine andere Schwierigkeit beruhte in der Beschaffung eines vollkommen wasserfreien analysenreinen Materials. Da sich das Lacton von den letzten Resten Feuchtigkeit nur schwer befreien lässt, wurde der Kohlenstoffgehalt anfangs immer zu niedrig gefunden. Es ist dies um so merkwürdiger, als das Lacton in Wasser doch so wenig löslich ist.

Das Lacton stimmt, wie mir scheint, in diesen beiden Eigenschaften mit dem von Kiliani aus dem Lacton der Dextrosecarbonsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Heptolacton überein. Gerade in Folge dieser Eigenschaften halte ich die Indentität beider für sehr wahrscheinlich, trotz der Angaben, die Kiliani über das, von dem der übrigen Lactone abweichende Verhalten seines Lactons macht.[1] Diese Vermuthung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch die übereinstimmenden charakteristischen Eigenschaften der Baryumsalze der zugehörigen Oxysäuren. — Lässt sich aber in der Folge mit Sicherheit die Identität des Kilianischen Lactons mit dem meinigen von gegebener Constitution feststellen, so ist damit der zweite sichere Beweis dafür geliefert, dass die Dextrose kein Ketonalkohol ist. Es bliebe dann für die Dextrose nur noch entweder die bei weitem plausibelste Fittig'sche Aldehydformel oder eine der Aethylenoxydformeln von Tollens. Ich benutze hier zur Erläute-

[1] Ber. 19 p. 1128.

rung der Bildung eines normalen Heptolactons die Fittig'sche Aldehydformel:

$$CH_2(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CH(OH)\ CH(OH)\ CH : O$$

Dextrose.

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\ CH(OH)\ CH(OH) . \overset{}{CH}—CH(OH)—CH(OH) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O————————CO \end{array}$$

Lacton der Dextrosecarbonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH—CH_2—CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\ | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\ O—————CO \end{array}$$

Normales Heptolacton.

Der aus alkalischer Lösung gewonnene bräunliche Aetherauszug wurde nach vollständiger Entfernung des Aethers in einem engen Rohre mit ca. dem dreifachen Volumen Wasser tüchtig durchgeschüttelt. Nachdem sich das Lacton an der Oberfläche wieder klar abgesetzt hatte, wurde es abgehoben und mit ca. dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Kalium fleissig durchgeschüttelt. — Da sich das Lacton aus der fein emulgirten Lösung nur schwierig und unklar absetzt, wird mit dem gleichen Volumen reinen über Natrium rectificirten Aethers aufgenommen. Reagirt nach dem Abheben der klare Aetherauszug noch sauer, so muss der Aether aus demselben wieder abdestillirt, und der Rückstand in gleicher Weise von neuem mit kohlensaurem Kalium behandelt werden. Meist war erst nach mehrstündigem Schütteln vollkommen neutrale Reaction eingetreten. — Um das Lacton von der Hauptmenge des Wassers zu befreien, wird dasselbe nach Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbade am besten erst einmal destillirt. Dann erst wird mit frisch ausgeglühtem kohlensaurem Kalium

der letzte Rest des Wassers entfernt. Durch fortwährendes Auf- und Abneigen bringt man das Lacton in einem engen Rohre mit der wasserentziehenden Substanz in innige Berührung. Schütteln hilft gar nichts und macht die Flüssigkeit nur trübe; längeres Stehenlassen über kohlensaurem Kalium nützt eben so wenig. In obiger Weise behandelt, erwies sich nach einem Tage das Lacton als vollkommen wasserfrei und ergab nach nochmaliger Destillation genau die erwartete Zusammensetzung.

0.2589 gr Subst. lieferten 0,6244 gr CO_2 und 0,2218 gr H_2O.

Für $C_7 H_{12} O_2$

	berechnet	gefunden
C	65,62 %	65,77 %
H	9,38 %	9,52 %.

Der Siedepunkt des Lactons wurde constant bei 232—233° uncorr. (corr. 2,5° höher) gefunden. Das so gereinigte Lacton verhält sich in seinen Eigenschaften ganz analog den bereits bekannten Lactonen. Das vor der Destillation neutrale Lacton reagirt auch nach mehrmaliger Destillation vollkommen neutral. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, welche bei —18° nicht fest wird; es ist leichter als Wasser, sein spezifisches Gewicht ist jedoch von dem des Wassers nur wenig verschieden. Wie alle Lactone, ist es mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Eine wässrige Lösung des Lactons blieb selbst nach 8tägigem Stehen bei Zimmertemperatur vollkommen neutral. Wurde jedoch eine Probe Lacton im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100° erhitzt, so trat schon nach einer Stunde ganz schwach saure Reaction ein, welbe beim Eingiessen der Probe in verdünnte Lakmuslösung deutlich erkennbar war. War

einige Stunden erhitzt worden, so trat die saure Reaction noch deutlicher hervor; auch löste sich feingepulvertes Calciumcarbonat leicht auf. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Lacton also zum Theil in die Oxysäure übergeführt. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt.

Durch Kochen mit Basen entstehen leicht die Salze der Oxysäure nach der Gleichung:

$$C_7 H_{12} O_2 + \overset{I}{M} OH = C_7 H_{13} O_3 \overset{I}{M}.$$

Oxyheptylsaures Baryum.

Das Lacton wurde ca. eine halbe Stunde mit Barythydrat am Rückflusskühler gekocht. Die durch Einleiten von Kohlensäure und durch Filtration vom überschüssigen Baryt befreite Lösung wird zur Trockne verdampft, und die zurückbleibende spröde gelbliche Kruste in heissem absolutem Alkohol gelöst. Aus nicht zu verdünnter und nicht zu concentrirter heisser Lösung scheidet sich das Salz beim allmähligen Erkalten an den Wänden des Gefässes in kleinen dicht bei einander sitzenden schneeweissen Wärzchen ab, welche sich unter dem Mikroskop aus kleinen Nädelchen zusammengesetzt erwiesen. Diese Abscheidung ist für das Salz sehr charakteristisch, um so mehr, als die Krystallisationsfähigkeit der einbasischen oxysauren Salze im Allgemeinen nicht besonders ausgeprägt ist. Das Baryumsalz stimmt hierin vollkommen mit dem von Kiliani dargestellten überein. — An der Luft zieht das krystallisirte Salz leicht Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer klebrigen durchsichtigen Masse. In Wasser ist es sehr leicht löslich; es kann nicht daraus krystallisirt werden. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich das lufttrockene Salz. Die geschmolzene Masse lässt deutlich

den Geruch nach Lacton erkennen. Es wurde daher die bei 50° getrocknete Substanz zur Analyse verwandt:

0,2635 gr Substanz lieferten 0,1427 gr $BaSO_4$.

Für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$

	berechnet	gefunden
Ba	32,08 %	31,84 %.

Auch beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Salzes lässt sich deutlich ein Geruch nach Lacton erkennen. Die nach dem Eindampfen zurückbleibende Salzmenge hinterlässt beim Behandeln mit Alkohol jedesmal einen kleinen Rückstand ($BaCO_3$?).

Oxyheptylsaures Silber.

Das Silbersalz wurde auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der ziemlich concentrirten Lösung des reinen krystallisirten Baryumsalzes als weisser käsiger Niederschlag erhalten, der sich am Lichte schnell schwarz färbte. Der abgesaugte und gehörig mit kaltem Wasser nachgewaschene Niederschlag wurde erst im Exsiccator, dann bei 60° getrocknet und analysirt:

0,1567 gr Substanz lieferten 0,0670 gr Ag.

Für $(C_7H_{13}O_3)Ag$

	berechnet	gefunden
Ag	42,68 %	42,76 %.

Das Silbersalz löst sich leicht in siedendem Wasser, jedoch nur unter bedeutender Zersetzung. Die Löslichkeitsdifferenz desselben für heisses und kaltes Wasser ist nicht sehr bedeutend. Beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung krystallisirt nur ein geringer Theil aus, in charakteristischen moosförmigen Gebilden,

welche aus kleinen an einander gereihten Wärzchen bestehen.

Oxysäure.

Die wässrige Lösung einer abgewogenen Menge trockenen Baryumsalzes wurde unter guter Abkühlung mit ca. $^3/_4$ der berechneten Menge 1 prozentiger Salzsäure versetzt. Der durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether gewonnene Auszug wurde in einem Bechergläschen im Eisschranke der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine nur schwach nach Lacton riechende syrupförmige Flüssigkeit, die bei —16° nicht fest wurde. Dieser Syrup stellt unzweifelhaft die freie Oxysäure dar. Er reagirt stark sauer und löst sich auf Zusatz von Wasser in demselben fast klar auf. Auf Zusatz von kohlensaurem Kalium in der Kälte schieden sich nur Spuren von Lacton ab. Calciumcarbonat wurde leicht gelöst. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt der Geruch nach Lacton deutlicher auf, die Lösung beginnt sich zu trüben, bleibt aber selbst nach längerem Erwärmen noch stark sauer. Das durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene Destillat reagirt vollkommen neutral. Beim gelinden Erwärmen wurde die nur mit wenig Salzsäure versetzte wässrige Lösung der Oxysäure sofort milchig und schied reichlich Lacton ab.

Bleibt nach dem Verdunsten des Aethers der Syrup noch mehrere Tage im Exsiccator, so löst sich auf Zusatz von Wasser ein grosser Theil nicht mehr auf; es findet also schon im Exsiccator Wasserabspaltung statt.

II. Der Destillationsrückstand.

Der saure Destillationsrückstand, aus welchem die Heptylensäure entfernt war, wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, wieder angesäuert und 10—15 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der gelbliche Auszug wurde dann auf dem Wasserbade zunächst vollständig von Aether und Wasser befreit. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse in den für die Lactonsäure charakteristischen polygonalen Formen, nur hie und da von kleinen Nädelchen durchsetzt. Dieser Rückstand besteht aus unveränderter Lactonsäure und einer isomeren zweibasischen Säure, erstere bei langsamer Destillation ca. 9%, letztere ca. 1—1,5% der zur Destillation verwandten Säure betragend. Beide lassen sich leicht durch Behandeln mit kaltem Chloroform trennen; die Lactonsäure geht leicht in Lösung, die neue Säure bleibt als weisses krystallinisches Pulver zurück. Aus dem Filtrat lässt sich noch eine ziemliche Quantität der letzteren gewinnen, theils durch Abkühlen und längeres Stehen, theils durch nochmaliges Behandeln des durch Abdestilliren des Lösungsmittels gewonnenen Rückstandes mit kaltem Chloroform.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist die neue Säure rein. Im Aeussern gleicht dieselbe sehr der Bernsteinsäure und wurde daher auch erst für die-

selbe gehalten. Sie schmilzt ganz glatt und ohne Zersetzung bei 159°. Wenige Grade unter 200 entwickelt die Flüssigkeit Gasblasen, die am Grunde des Schmelzröhrchens sich bilden und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit in die Höhe drängen. Gleichzeitig condensiren sich am herausragenden Ende des Röhrchens kleine Flüssigkeitströpfchen (H_2O ?). Beim Erhitzen auf 200—210° findet raschere Gasentwicklung statt. Nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur erstarrt die fast wasserhell gebliebene Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr. Es ist wahrscheinlich, dass Anhydridbildung stattfindet.

Die Säure zeichnet sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen aus. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; sie krystallisirt aus letzterem in kleinen glänzenden Prismen, die in sehr schöner Weise zu Büscheln verwachsen sind. In warmem Aether ist sie leicht löslich; beim Erkalten und weitern Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sie sich in dicken Prismen ab. In Alkohol löst sich die Säure leicht. In Benzol ist sie sehr schwer löslich, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Zur Analyse wurde die aus Wasser krystallisirte Säure bei 100° getrocknet:

0,2500 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5117 gr CO_2 und 0,1631 gr H_2O.

Für $C_8H_{12}O_4$

	berechnet	gefunden
C	55,81 %	55,82 %
H	6,98 %	7,25 %.

Baryumsalz.

Die verdünnte wässrige Lösung der Säure wurde unter gelindem Erwärmen mit Baryumcarbonat neu-

tralisirt. Vollkommen neutrale Reaction trat erst nach längerem Digeriren und längerem Stehen der Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat ein. Nach der Filtration wurde im Becherglase auf nur wenig erwärmtem Wasserbade langsam eingedampft. Die sich hierbei abscheidenden Krusten lösen sich in der Kälte nach einiger Zeit wieder auf. Die kaltgesättigte Lösung wird im Exsiccator der Verdunstung überlassen. Das Salz setzt sich dann nach längerem Stehen als weisse, aus kleinen glasglänzenden Kryställchen bestehende harte Kruste am Boden des Gefässes ab. Das Krystallwasser, welches das so erhaltene Salz enthält, entweicht bei 140° erst vollständig.

0,2402 gr bei 140° zum constanten Gewicht getrockneter Substanz lieferten 0,1819 gr $BaSO_4$.

Für $C_8H_{10}O_4Ba$

	berechnet	gefunden
Ba	44,62 %	44,53 %.

0,2583 gr lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0181 gr H_2O.

		berechnet	gefunden
Für $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$	Wasser:	5,54 %	7,01 %.
Für $C_8H_{10}O_4Ba + 1\,1/2\,H_2O$		8,08 %	

Die concentrirte wässrige Lösung des Baryumsalzes trübt sich beim Erwärmen und wird beim Erkalten wieder klar.

Wenn die Menge der eben besprochenen Säure auch eine sehr geringe ist, so muss dieselbe doch als ein constantes charakteristisches Destillationsprodukt der Propylparaconsäure angesehen werden. Ihr Auftreten ist

nicht etwa einer Verunreinigung, bezw. einem Vorhandensein in der zur Destillation verwandten Lactonsäure zuzuschreiben; denn es wurde zur Destillation nur Säure von constantem Schmelzpunkt verwandt; bei der 2ten und 3ten Destillation war dieselbe nochmals vorher mit kaltem Chloroform behandelt worden.

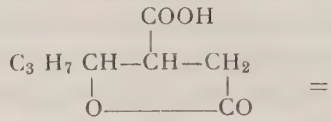
Aus der Analyse der freien Säure ist ersichtlich, dass sich bei der Destillation eine mit der Propylparaconsäure isomere Säure gebildet hatte. Aus der Analyse ihres Baryumsalzes und aus ihrem Verhalten gegen Brom folgt dann ferner, dass sie zum Unterschied von der Lactonsäure eine zweibasische ungesättigte Säure von der Formel $C_6H_{10}(COOH)_2$ darstellt. Sie gehört also der Fumarsäurereihe an. Analog der Beziehung der Propylparaconsäure zur Paraconsäure glaube ich sie gemäss der Beziehung zur Itaconsäure am besten Propylitaconsäure zu nennen, ohne damit eine genauere Constitution oder etwas anderes als rein äusserliche Beziehungen andeuten zu wollen.

Ausser mit der Lactonsäure, ist sie mit der ebenfalls der Fumarsäurereihe angehörenden Xeronsäure[1] isomer, unterscheidet sich jedoch durchaus von dieser durch die Beständigkeit der freien Säure, durch die Eigenschaften des Baryumsalzes und durch ihr Verhalten gegen Brom.

Die Säure ist durch molekulare Umlagerung aus der Lactonsäure entstanden. Die Sprengung des Lactonrings erfolgt wohl in ähnlicher Weise wie bei der Bildung der einbasischen ungesättigten Säure. Wo die doppelte Bindung sich befindet, oder ob eine Trimethylenverbindung gebildet wird, lässt sich a priori ebenso wenig sagen wie bei dieser. Zur Veranschau-

[1] Ann. d. Ch. 188 p. 59.

lichung der Umlagerung ziehe ich eine der möglichen Bildungsweisen an:



$$C_3H_7CH = C(COOH)-CH_2-COOH$$

Propylitaconsäure.

Abgesehen vom Anfangsgliede der Lactonsäuren, der Paraconsäure, welche bei der Destillation vollständig in das Anhydrid einer isomeren zweibasischen ungesättigten Säure (Citraconsäure-Anhydrid) sich umsetzt, war diese molekulare Umlagerung während der Destillation bis jetzt nur bei der Terebinsäure[1] beobachtet worden, welche kleine Mengen Teraconsäure liefert. Wie mir Herr Michel mittheilt, entsteht auch bei der Destillation der aus Acetaldehyd und bernsteinsaurem Natrium dargestellten Methylparaconsäure eine in Chloroform unlösliche Säure und zwar, wie es scheint, in etwas grösserer Menge. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch bei der Destillation der übrigen bisher untersuchten Lactonsäuren dieser Reihe in kleiner Menge eine isomere zweibasische Säure gebildet wird, dass dieselbe aber übersehen oder in Folge äusserer Aehnlichkeit mit Bernsteinsäure verwechselt wurde. Vielleicht wird durch die Feststellung, dass bei einer grösseren Anzahl von Lactonsäuren eine solche Umlagerung stattfindet, und dass dieselbe in um so geringerem Maasse erfolgt, als der Kohlenstoffgehalt steigt, das ganz anomale Verhalten der Paraconsäure erklärlich gemacht.

---

[1] Ann. d. Ch. 208 p. 50.

Während die Bildung der zweibasischen isomeren Säuren bei der Destillation der Lactonsäuren bis jetzt nur ausnahmsweise beobachtet wurde und sie dann nur in sehr beschränktem Maasse stattfindet, scheint die durch Natriumäthylat auf die Lactonsäureäther hervorgebrachte Umlagerung eine allgemeine und fruchtbare Reaction zu sein.[1] Diese Reaction auch auf den Aether der Propylparaconsäure auszudehnen und festzustellen, ob die ev. sich bildende Säure mit der durch Destillation erhaltenen identisch ist, wird in nächster Zeit meine Aufgabe sein.

Hier mögen noch die Versuche folgen, welche ich in der Hoffnung, die ungesättigte Säure wieder in die Lactonsäure zurückzuverwandeln, unternahm, und welche zugleich dazu dienen, diese Säure noch näher zu charakterisiren.

Einwirkung von Bromwasserstoff.

Während Itaconsäure und Teraconsäure mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff anlagern und sich demgemäss auf diesem Wege in die Lactonsäuren verwandeln lassen, verhält sich Bromwasserstoffsäure gegen diese Säure vollkommen indifferent:

Die getrocknete mit dem ca. 10fachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossene Säure blieb nach längerem Schütteln und tagelangem Stehen zum grössten Theile ungelöst. Dass auf den ungelöst gebliebenen Theil keine Einwirkung stattgefunden hatte, ergab eine Schmelzpunktsbestimmung. Die von der unveränderten Säure abgetrennte Lösung wurde zum Theil der Verdunstung überlassen, zum Theil mit

[1] Ann. d. Ch. 220 p. 254. — Frost, Inaug.-Diss. Strassb. 1884.

dem mehrfachen Volumen Wasser gekocht und zur Trockne verdampft. In beiden Proben hinterblieb als Rückstand nur die in Chloroform unlösliche Säure vom Schmelzpunkt 159°.

Einwirkung von Brom.

Brom wirkt mit grosser Leichtigkeit auf die Säure, und ist sogar Erwärmung zu vermeiden, da die Reaction sonst zu weit geht. Die wässrige Lösung der Säure wurde unter Abkühlung mit Bromwasser versetzt, bis eine Gelbfärbung eintrat, die auch nach einigem Umschütteln noch stand hielt. Soweit es sich bei der geringen Menge der zur Reaction verwandten Säure (0,4—0,5 gr) beurtheilen liess, wurde weit mehr Brom, als berechnet war, aufgenommen. Auch wurde bei einem anderen Versuche die anfangs gelbe Lösung nach einigem Stehen wieder klar, und es konnte dann noch öfters eine bedeutende Quantität Brom zugesetzt werden, ehe eine bleibende Färbung eintrat. — Es wurde nun kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Hierbei ging ein äusserst scharf riechendes und die Augen zu Thränen reizendes Oel über. Der Destillationsrückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Auszug erstarrt nach Entfernung des Aethers allmählig zu einer seideartigen Masse. Dieselbe wird mit wenig Wasser in der Wärme gelöst. Beim Erkalten krystallisirt eine neue Säure heraus in äusserst feinen gebogenen Nädelchen von seideartigem Glanze, die in schöner Weise farrenkrautartig gruppirt sind. Nach dem Trocknen schmolz die Säure constant bei 124—124,5°. Sie unterscheidet sich ganz und gar sowohl von der ungesättigten zweibasischen Säure als

auch von der Lactonsäure. In Chloroform und in Wasser ist sie zum Unterschiede von der ungesättigten Säure sehr leicht löslich. Löslich ist sie ferner in Aether, Alkohol und heissem Benzol. In Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie unlöslich. Zur Analyse reichte leider das Material nicht aus; doch zeigt die Analyse des Baryumsalzes, welches durch Neutralisation der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Baryt in der Kälte erhalten wurde, zur Genüge, dass die Säure zum Unterschied von der Propylitaconsäure nur eine Carboxylgruppe enthält.

0,2210 gr der bei 100° getrockneten Subst. lieferten 0,1112 gr Ba SO_4.

Für $(C_8 H_9 O_4)_2$ Ba

	berechnet	gefunden
Ba	28,84 %	29,58 %.

Sie ist demnach sehr wahrscheinlich die der Terebilensäure entsprechende ungesättigte Lactonsäure, entstanden durch Abspaltung zweier Moleküle HBr aus dem wohl intermediär gebildeten Bromadditionsprodukt der zweibasischen ungesättigten Säure.

Lebenslauf.

Am 3ten Juli 1864 wurde ich, Albrecht Schmidt, der Verfasser dieser Arbeit, als Sohn des Hüttendirektors Dr C. Schmidt zu Grevenbrück in Westfalen geboren. Im humanistischen Gymnasium zu Darmstadt, in das ich Herbst 1873 eintrat, und welches ich Herbst 1882 als Abiturient verliess, erwarb ich die zum Besuche der Universität erforderliche Vorbildung. Nach Absolvirung meiner Militärpflicht widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich dem der Chemie. Nachdem ich zunächst zwei Semester der technischen Hochschule zu Darmstadt angehört hatte, besuchte ich zwei Semester die Universität Heidelberg und begab mich dann im Herbste 1885 nach Strassburg, wo ich bis zum Schluss des Sommersemesters 1887 studirte.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren:

Stædel, Dorn, Dippel, Gundelfinger in Darmstadt; Bunsen, Kopp, Rosenbusch, Pfitzer in Heidelberg; Fittig, Kundt, Bücking, de Bary, Benecke, Windelband, Ziegler in Strassburg.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle für ihre Unterweisungen und ihre mannigfach mir erwiesene Freundlichkeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.